

УДК 537.57; 539.23; 66.085

Рецензент:
Бутенко А.М. — д.т.н., професор
Національного технічного університету
"Харківський політехнічний інститут"

О.М. Огурцов — д.фіз.-мат.н., професор, Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут" (НТУ "ХПІ")

О.М. Близнюк — д.т.н., професор, НТУ "ХПІ"

М.Ф. Клещев — д.т.н., професор, НТУ "ХПІ"

АНАЛІЗ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФОТОДИСОЦІАЦІЇ В ПЛІВКАХ $\text{NH}_3/\text{Ru}(001)$ У РАДІАЦІЙНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ ОПРОМІНЕННЯМ

Для розробки технології модифікації функціональних покриттів опроміненням отримані спектри фотостимульованої десорбції нейтральних та йонізованих фрагментів молекул амоніаку з плівки $\text{NH}_3/\text{Ru}(001)$ та проведений їх аналіз з використанням методики нормалізації цих спектрів на фотопоглинання зразка. Визначені енергетичні діапазони фотозбудження молекулярної дисоціації, у яких відбувається розгалуження процесів енергетичної релаксації з утворенням нейтральних або йонізованих фрагментів, та виявлено підсилення виходу йонізованих фрагментів за рахунок поляризації йонів та ефективного переносу заряду до рутенієвої матриці.

Для разработки технологии модификации функциональных покрытий облучением получены спектры фотостимулированной десорбции нейтральных и ионизированных фрагментов молекул аммиака с плёнки $\text{NH}_3/\text{Ru}(001)$ и проведён их анализ с использованием методики нормализации этих спектров на фотопоглощение образца. Определены энергетические диапазоны фотовозбуждения молекулярной диссоциации, в которых происходит разветвление процессов энергетической релаксации с образованием нейтральных или ионизированных фрагментов, и обнаружено усиление выхода ионизированных фрагментов за счёт поляризации ионов и эффективного переноса заряда к рутениевой матрице.

Постановка й актуальність задачі. Радіаційні технології керованої модифікації властивостей матеріалів є одним із перспективних напрямків розвитку сучасних технологій [1]. Конвертація енергії електронних збуджень в розрив хімічних зв'язків та порушення структури зразка є одним із найбільш ефективних засобів контрольованих змін структури матеріалів [2]. У більшості методів радіаційної модифікації поверхні молекулярних кристалів та функціональних плівок використовують методику локалізації електронних збуджень біля поверхні, що стимулює, перш за все, розрив відносно слабких міжмолекулярних зв'язків, які утворені в більшості випадків дисперсійними (ван-дер-ваальсовими) силами, та супроводжується десорбцією молекул з поверхні зразка [3]. Проте дослідженню процесів, що призводять до розриву міцного внутрішньомолекулярного хімічного зв'язку, який зазвичай має ковалентний характер, значною мірою заважає необхідність локалізувати необхідну кількість енергії в об'ємі елементарної комірки на час, за який встигає відбутися молекулярна дисоціація. Нітросоамінокомплекси Рутенію останнім часом привертають особливу увагу у зв'язку з дослідженням прекурсорів металевих сплавів, фотохромних,

біологічно активних та поліфункціональних фотоманітних матеріалів [4, 5]. Крім того, нітросо-нітро- та нітросонітратокомплекси є основними сполуками, у яких існує Рутеній в азотнокислих розчинах перероблення відпрацьованого ядерного палива, концентрація Рутенію у яких перевищує вміст останнього в природній сировині, що й обумовлює ефективність промислового видобутку Рутенію з цього джерела [6]. Також динаміка електронних збуджень в комплексах NH_3/Ru визначає каталітичні властивості каталізаторів, що містять Рутеній та інші метали платинової групи, які розробляються як для очищення нітрозних газів, так і для синтезу нітрогеновмісних сполук [7].

Для дослідження процесів дисоціації ковалентного внутрішньомолекулярного зв'язку в молекулах, що утворюють функціональне покриття, використали метод "молекулярного скальпеля" [8] — селективного фотозбудження за допомогою синхротронного випромінювання К-оболонки атомів, що утворюють ці молекули. Окрім того, використання молекулярних плівок, що адсорбовані на металічних поверхнях, дозволило, внаслідок великої щільності молекул та їх однозначної орієнтації, провести ефективні поляризаційні дослідження, що є вельми складним завданням під час проведення аналогічних досліджень у газовій фазі [2].

Розрив міжатомного зв'язку внаслідок селективного фотозбудження електронних K -оболонки є відносно новим перспективним методом керованої модифікації функціональних покриттів, що стимульована електронними збудженнями [9]. K -оболонки, особливо в гетероядерних молекулах, вже в початковому стані є локалізованими, що й дозволяє збуджувати окремий заданий атом у складі молекули. Проведені нещодавно дослідження десорбції з поверхні різних речовин показали, що саме збудження K -оболонки ефективно стимулює дисоціацію та десорбцію [10]. У більшості випадків релаксація дірки в K -оболонці призводить до утворення двічі (або навіть багаторазово) збуджених валентних станів, які є добре локалізованими, та, якщо валентні дірки утворилися у зв'язувальних молекулярних орбіталах, є сильно антизв'язувальними. Антизв'язувальний характер збудженого стану ще більш підсилюється, якщо його формування супроводжується переносом електронів з металеві підкладки у вільні стани антизв'язувальних орбіталей адсорбату. У цій роботі були експериментально досліджені фотостимульовані процеси молекулярної дисоціації в плівках $\text{NH}_3/\text{Ru}(001)$.

Експеримент. Експериментальні вимірювання спектрів виходу десорбованих фрагментів проводилися на ондуляторному каналі BW3 накопичувального кільця DORIS-III Гамбурзької синхротронної лабораторії HASYLAB Міжнародного синхротронного центру DESY в Німеччині. Канал був обладнаний двома змінними ондуляторами, що перекривали діапазон енергій фотозбудження 15–2000 еВ, та монохроматором ковзного падіння SX-300 фірми Zeiss, який забезпечував потік фотонів близько 10^{12} фотонів/с та енергетичну роздільність $\Delta E = 150$ меВ для діапазону 500 еВ при струмі електронів 100 мА в накопичувальному кільці синхротрона. Молекулярна плівка амоніаку вирощувалась на монокристалічній поверхні $\text{Ru}(001)$ безпосередньо в експериментальній камері шляхом конденсації з газової фази на охолодженій підкладці гелієвого кріостата. Для отримання функціональної плівки необхідної товщини використовувався мікрокапілярний дозатор, що дозволяло з високою точністю відтворювати умови вирощування та багаторазово вирощувати плівки протягом одного експерименту.

Зазначимо, що в добре вивчених процесах фотофрагментації в газовій фазі або на поверхні діелектриків, де відсутні (або надзвичайно слабкі) процеси нейтралізації заряджених фрагментів, що утворюються внаслідок фотофрагментації, домінують йонні продукти реакції дисоціації [2]. Проте у випадку фото-

стимульованої дисоціації хемосорбованих або фізадсорбованих плівок на металевих поверхнях ситуація принципово інша. У більшості випадків йонізовані фрагменти переважають тільки для "екзотичних" багателектронних фінальних станів з вкрай малими перерізами збудження [9]. Для одностіркових і навіть для двостіркових станів продукти десорбції — молекули або фрагменти молекул — утворюються в нейтральному стані.

Саме тому для детектування нейтральних часток, що десорбують з поверхні твердих молекулярних плівок був використаний унікальний кріогенний квадрупольний мас-спектрометр з йонізацією за допомогою електронного бомбардування продуктів десорбції, що досліджуються [10]. Саме цим детектором, у разі використання ондулятора синхротрона як перебудовувального джерела монохроматичних фотонів, реєструвалися спектри фотостимульованої десорбції (ФСД-спектри) як нейтральних частинок, так і (у разі вимкненого йонізатора) йонізованих молекулярних фрагментів. Одночасно і паралельно з цим за допомогою детектора швидких електронів, на сітку якого було подано затримувальний потенціал 350 В, реєстрували спектри парціального виходу електронів (ПВ-спектри). При цьому реєстрували тільки швидкі електрони, що емітувалися зразком внаслідок йонізації K -оболонки атомів, та не враховувалися повільні електрони, що емітувалися валентними оболонками внаслідок стимульованих у них релаксаційних каскадів. Тому ПВ-спектри електронів фактично відображали спектри фотопоглинання K -оболонки. Більш детально експериментальна установка й методики вирощування зразків із газової фази описані в роботі [10].

Результати та обговорення. На рис. 1 наведені отримані спектри фотостимульованої десорбції нейтральних NH_3^0 , NH_2^0 , H_2^0 , H^0 та йонізованих H^+ та H_2^+ молекулярних фрагментів при фотозбудженні молекулярних плівок NH_3 в область $N1s$ переходу в K -оболонці атому Нітрогену (399–405 еВ). Для порівняння на рис. 1 також наведений ПВ-спектр, який реєструвався одночасно з реєстрацією фрагментів молекулярної дисоціації. Форми ПВ-спектра та ФСД-спектра H^+ добре відтворюють аналогічні спектри, що були отримані раніше, у тому числі й об'ємно-поверхневе розщеплення $[N1s]4a_1$ -піка — 400,5 еВ для поверхневої компоненти спектра та 401,3 еВ для об'ємної компоненти. Для аналізу структури ФСД-спектрів нейтральних фрагментів, що в цілому корелюють зі спектром поглинання, та виявлення енергетичних діапазонів фотозбудження молекулярної дисоціації, у яких відбувається розгалуження процесів енергетичної релаксації,

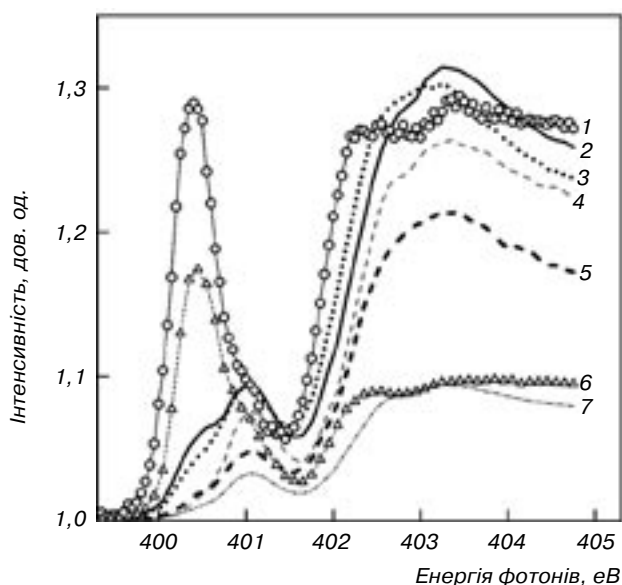


Рис. 1. ФСД-спектри системи $\text{NH}_3/\text{Ru}(001)$: 1 — H_2^+ ; 2 — ПВ; 3 — NH_2^0 ; 4 — H^0 ; 5 — H_2^0 ; 6 — H^+ ; 7 — NH_3^0

що завершуються формуванням нейтральних або йонізованих фрагментів, було проведено нормалізацію кожного ФСД-спектра на відповідний ПВ-спектр. Порівняння характерних ФСД/ПВ-спектрів H^+ та NH_2^0 зображено на рис. 2. Наочна антикореляція спектрів у діапазоні $[\text{N}1s]4a_1$ об'ємно-поверхневого розщеплення саме доводить існування такого енергетичного розгалуження. Використання нормалізованих ФСД/ПВ-спектрів було проведено вперше в межах цієї методики. Отримані спектри демонструють підсилення виходу H^+ при збудженні поверхневих $[\text{N}1s]4a_1$ -станів на відзнаку від, наприклад, ПВ-спектрів фотоелектронів, що також проявляють дублетну (поверхня-об'єм) структуру. З іншої сторони, вихід нейтральних фрагментів NH_3^0 , NH_2^0 , H_2^0 , H^0 не підсилюється при збудженні $[\text{N}1s]4a_1$ -станів молекул, що розташовані на поверхні. Спектри виходу нейтральних фрагментів повторюють ПВ-спектр в області об'ємних збуджень і навіть ослаблені в області поверхневих збуджень.

Отримані спектри демонструють протилежну тенденцію в порівнянні з даними, що отримані від ізолюваних молекул у газовій фазі. Для ізолюваних молекул процеси надшвидкої дисоціації зменшують вихід H^+ , але збільшують вихід H^0 [11], у той час як для конденсованих плівок вихід H^+ збільшується, а ріст H^0 не спостерігається. Автори пояснюють цю різницю в процесах дисоціації молекул у газовій фазі та в конденсованій плівці матричним ефектом, який полягає у вихідній поляризації молекулярної орбіталі на поверхні плівки та зниженні бар'єра до делокалізації резонансного електрона в матрицю. Після розпаду дірки в K -оболонці атом

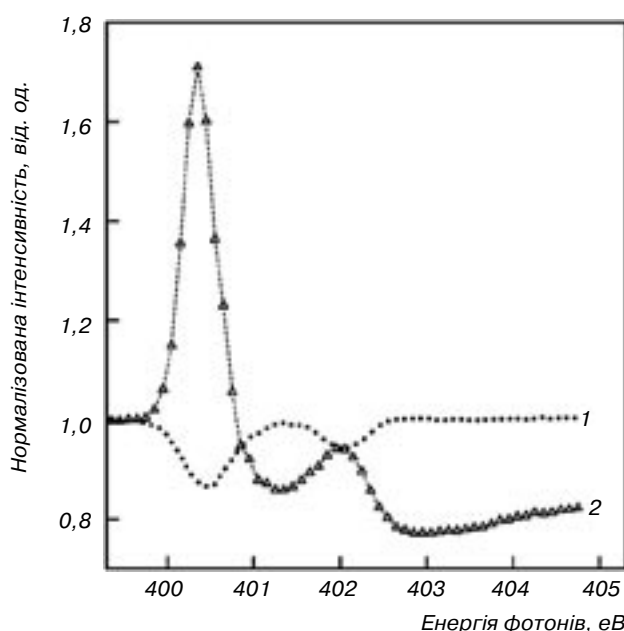


Рис. 2. Нормалізовані ФСД/ПВ-спектри: 1 — $\text{H}^+/\text{ПВ}$; 2 — $\text{NH}_2^0/\text{ПВ}$

Гідрогену ще розташований досить близько до матриці, щоб відбувся ефективний перенос заряду та утворився йон H^+ . Така вихідна поляризація атомів Гідрогену, які далі залишають поверхню плівки, повинна навіть підсилювати фотостимульовану десорбцію йонів H^+ . Головний канал молекулярної дисоціації в газовій фазі — надшвидка дисоціація та емісія нейтральних атомів Гідрогену — виявляється пригніченим у випадку конденсованої фази.

Висновки

Таким чином, запропонований метод аналізу спектрів фотостимульованої десорбції молекулярних фрагментів при фотозбудженні K -орбіталей за рахунок порівняння нормалізованих спектрів дозволив розділити канали енергетичної релаксації з виходом нейтральних та йонізованих фрагментів молекули амоніаку. Аналіз спектрів виходу десорбції нейтральних фрагментів молекул NH_3 , що утворюють плівку на металевій підкладинці з Ru , показав, що на відміну від випадку вільних молекул у системі "метал-адсорбат" не реалізується механізм надшвидкої дисоціації молекул. Цей результат може бути використаний як для з'ясування механізмів каталітичної дії Рутенію в системі NH_3/Ru , що, зокрема, містять нітрозозаміновані комплекси Рутенію, так і взагалі в рутенійвмісних каталізаторах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Martin P.M. Introduction to Surface Engineering and Functionally Engineered Materials / P.M. Martin. — Scrivener Publishing, 2011. — 576 p.

2. Огурцов А.Н. Модификация криокристаллов электронными возбуждениями / А.Н. Огурцов. — Харьков: НТУ “ХПИ”, 2009. — 368 с.
3. Огурцов О.М. Радіаційна технологія модифікації структури кристалів опроміненням. Моделювання кінетики накопичення дефектів / О.М. Огурцов, Н.Ю. Масалітіна // Хімічна промисловість України. — 2009. — № 4. — С. 10–13.
4. Tfouni E. Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes / E. Tfouni, M. Krieger, B.R. McGarvey, D.W. Franco // Coordination Chemistry Reviews. — 2003. — V. 236. — P. 57–69.
5. Кабин Е.В. Исследование строения нитрато-аминокомплексов нитрозорутения методами PCA и EXAFS / Е.В. Кабин, В.А. Емельянов, И.А. Байдуга, Т.И. Недосейкина, В.А. Воробьев // Журнал структурной химии. — 2010. — Т. 51. — С. S78–S85.
6. Mun C. Review of Literature on Ruthenium Behavior in Nuclear Power Plant Severe Accidents / C. Mun, L. Cantrel, C. Madic // Nuclear Technology. — 2006. — V. 156. — № 3. — P. 332–346.
7. Liu H. Ammonia Synthesis Catalysts: Innovation and Practice. — World Scientific Publishing, 2013. — 872 p.
8. Tanaka K. Control of chemical reactions by core excitations / K. Tanaka, E.O. Sako, E. Ikenaga [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2001. — V. 119. — № 2. — P. 255–266.
9. Огурцов А.Н. Радиационные технологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 5. Модификация молекулярных криокристаллических плёнок возбуждением внутриатомных электронных оболочек / А.Н. Огурцов // Інтегровані технології та енергозбереження. — 2009. — № 1. — С. 31–40.
10. Romberg R. Photon stimulated desorption of neutral hydrogen atoms from condensed water and ammonia by resonant O1s and N1s excitation: search for the signature of ultrafast bond breaking / R. Romberg, S.P. Frigo, A. Ogurtsov [et al.] // Surface Science — 2000. — V. 451. — № 1. — P. 116–123.
11. Hjelte I. Evidence for ultra-fast dissociation of molecular water from resonant Auger spectroscopy / I. Hjelte, M.N. Piancastelli, R.F. Fink [et al.] // Chemical Physics Letters. — 2001. — V. 334. — № 1. — P. 151–158.

Стаття надійшла до редакції 12.08.2015 р.

ШАНОВНІ КОЛЕГИ!

**ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі
найновіші кон’юнктурно-аналітичні огляди:
Сучасний стан ринку бентоніту в Україні**

Аналітичний огляд 2015 р.

Обсяг — 40 с. Ціна — 4200 грн (з ПДВ)

Розробник: Деева О.О.

Тел./факс: 8 (0472) 37-94-43

Зміст огляду.

Аналіз сучасного стану виробництва бентоніту (грудкова та активована глина, бентонітовий порошок) в Україні: динаміка обсягів виробництва в цілому та в розрізі окремих товаровиробників у 2012–2014 рр., перелік товаровиробників із зазначенням контактних даних, асортимент, технічні характеристики. Зовнішньоторговельна діяльність на ринку бентоніту (аналіз експортно-імпорتنних поставок у розрізі країн, кількісні та вартісні показники). Фірмова структура експорту бентоніту з України (фірми-відправники, обсяги, фірми-одержувачі, структура експорту за сферами призначення бентоніту). Фірмова структура імпорту бентоніту в Україну (фірми-відправники, обсяги, фірми-одержувачі, частки основних постачальників у загальному імпорті). Споживчий ринок бентоніту (баланс виробництва і споживання, частки вітчизняної та імпоротної продукції, частки провідних гравців у структурі продажу, аналіз конкурентного середовища та ключових гравців ринку). Структурування ринку за основними споживчими сегментами (металургія, нафтогазовидобування, ливарне виробництво, цивільне та промислове будівництво, гігієнічні наповнювачі для домашніх тварин та ін.). Аналіз поточної ринкової ситуації в провідних споживчих галузях (гірничо-металургійна, ливарна, нафтогазовидобування). Тенденції та прогноз розвитку українського ринку бентоніту в короткостроковій перспективі.

E-mail: niitehim@uch.net. Вебсайт: <http://niitehim.ck.ua>

СОЮЗ ХІМІКІВ УКРАЇНИ

НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЖУРНАЛ

ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ України

Заснований у вересні 1993 р.
Виходить 6 разів на рік

№4(129)

2015

ЗМІСТ

Нові технологічні процеси

Казаков В.В.

Технология утилизации некондиционных окислителей
на основе концентрированной азотной кислоты.
Выделение фторсодержащих ингибиторов 3

Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С., Рищенко І.М.

Дослідження взаємодії карбаміду з азотно-кислотою
витяжкою із низькосортних фосфоритів 6

Хімач Н.Ю., Мельникова С.Л., Полункін Є.В.

Про механізм синтезу метанолу за умов механохімічної
активації мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора..... 9

Огурцов О.М., Близнюк О.М., Клещев М.Ф.

Аналіз молекулярної фотодисоціації в плівках $\text{NH}_3/\text{RU}(001)$
у радіаційній технології модифікації функціональних
покріттів опроміненням..... 19

Масалітіна Н.Ю., Савенков А.С.

Розробка багатокомпонентних метал-оксидних
каталізаторів окиснення амоніаку до закису азоту 23

Близнюк О.М., Клещев М.Ф., Огурцов О.М.

Формовані оксидні каталізатори високотемпературного
окиснення амоніаку до NO . Розробка технології 29

Полімери та композиційні матеріали

Самойлюк Д.С., Левицький В.Є.

Модифіковані поліестерні композити.
Технологічні особливості одержання та властивості..... 36

Івіцький І.І., Сокольський О.Л., Мікульонок І.О., Сівецький В.І. Формування полімерних матеріалів. Дослідження впливу геометричних параметрів каналів обладнання на величину пристінних ефектів.....	41
--	----

Екологія та охорона навколишнього середовища _____

Сердюкова М.Г., Кудрявцев С.О., Глікіна І.М. Окиснення SO ₂ в SO ₃ в умовах аерозольного нанокаталізу.....	45
---	----

Засновники журналу:

**Міністерство промислової політики України,
Українське хімічне товариство, Союз хіміків України,
АТ “ВНДІХІМПРОЕКТ”**

Друкується згідно з рішенням
ВЧЕНОЇ РАДИ ТОВ “НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЦЕНТР “ВНДІХІМПРОЕКТ”
(протокол № 87 від 14.08.2015)
Видавець — Союз хіміків України

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор: **Голубов О.Г.**

Заступники головного редактора: **Мешков В.В., Піднебесний А.П.**

Члени редакційної колегії:

*Астрелін І.М., Бурмістр М.В., Глікін М.А.,
Горбатко В.С., Грищенко С.Г., Данилов Ю.Б.,
Кухар В.П., Лапін Є.В., Нечаєв О.І., Новіков І.М.,
Ноговіцин О.В., Походенко В.Д., Слободяник М.С.*

Редакція:

Науковий редактор: Оніщенко С.Є.

Відповідальний редактор: Бабенко Л.Г.

Адреса редакції:

02660, Київ, вул. М. Раскової, 15

Союз хіміків України

Тел./факс: 516•58•32; e-mail: office@chemunion.org.ua

сайт: www.chemunion.org.ua

**Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу
масової інформації серія КВ № 6887 від 22.01.2003 р.**

Здано до набору 16.08.15. Підп. до друку 31.08.15.
Формат 60×84/8. Друк офсетний. Папір офсетний № 1.
Ум. друк. арк. 5,6. Наклад: 250 пр. Зам. 0050.
Оригінал-макет та друк — видавництво “ДІА”,
м. Київ, вул. Васильківська, 45, тел.: 455•91•52.
Реєстраційне свідоцтво суб’єкта видавничої справи
серія ДК № 1149 від 12.12.2002 р.

За достовірність викладеного матеріалу відповідальність несе автор. За зміст реклами відповідальність несе рекламодавець.
У разі передруку посилання на журнал “Хімічна промисловість України” є обов’язковим.
Редакція залишає за собою право скорочувати статті та робити редакційну правку.

